

## ALKALNA HIDROLIZA KLAONIČKOG OTPADA

## ALKALINE HYDROLISIS SLAUGHTERHOUSE WASTE

**Sanja Kalambura, Tajana Krička, Željko Jukić, N. Voća, D. Kalambura**

Stručni članak  
UDK: 636.085.65  
Primljeno: 10. svibanj 2004.

### SAŽETAK

Klaonički otpad se do pojave bovine spongiformne encefalopatije obrađivao u kafilerijskim pogonima, a mesno koštano brašno kao komponenta upotrebljavalo se u hranidbi životinja.

Međutim, pojavom kravljeg ludila zabranjuje se upotreba mesno-koštanog brašna u hranidbi. Radi zbrinjavanja lešina i klaoničkog otpada ostaju kafilerijski pogoni za preradu, no određuje im se metoda spaljivanja kao jedina ispravna metoda za sanaciju i konačno zbrinjavanje mesno-koštanog brašna.

Kako je klaonički otpad visoko vrijedna sirovina za anaerobnu digestiju, naglasak u ovom radu bit će stavljen na alkalnu hidrolizu kao metodu koja će se primijeniti kao predtretman (Mueller, 2001), u proizvodnji bioplina prve i druge kategorije klaoničkog otpada.

U alkalnoj hidrolizi klaonički se otpad miješa s lužinom NaOH/KOH te se 3 do 6 sati, bez prekidanja procesa, kuha pri temperaturi od 150 °C i tlaku od 4 Bara.

Pri tome dolazi do pucanja kemijskih veza velikih bjelančevinastih molekula, nukleinskih kiselina (DNA i RNA), lipida, virusa i priona pri čemu nastaju manje molekule koje se vežu s NaOH/KOH u Na/K-soli, a masne se kiseline vežu s lužinom u sapune. Nastala otopina je neutralna ili slabo alkalna otopina organskih tvari te pogodna za mikrobiološku razgradnju anaerobnim putem, odnosno prikladna je sirovina za anaerobnu digestiju.

**Ključne riječi:** alkalna hidroliza, klaonički otpad, NaOH/KOH

### 1. UVOD

BSE, CWD, TME, FSE, CJD... su skraćenice koje običnom građaninu nisu bile poznate sve do, ne tako daleke, 1986. godine. Tada se prvi puta progovorilo o bolestima koje ne pogađaju samo životinje-papke već i samog čovjeka. S pojavom

bolesti počelo se govoriti i o uzročnicima te je vrlo brzo javnost upoznata s još jednom skraćenicom MBM (meat bone meal) ili mesno koštano brašno.

Sanja Kalambura, dipl. ing., Dejan Kalambura, dipl. oec. B.B.S. – Projekt; Prof. dr. sc. Tajana Krička, Mr. sc. Željko Jukić, Mr. sc. Neven Voća, Agronomski Fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska bb, Zagreb, Hrvatska - Croatia.

Ubrzo nakon toga uslijedili su šokantni naslovi, slike i fotografije oboljelih goveda i temeljita istraživanja koja su znanstveno dokazala da se BSE ili "kravlje ludilo" javlja kod goveda koja su hranjena mesno-koštanim brašnom.

Raznim pokusima, kao i istraživanjima te novim tehnologijama znanstvenici su pokušavali ubrzati prirodni rast i razvoj biljaka, stoke pa tako i hrane za vlastite potrebe. Pokusi na biljkama u budućnosti će tek pokazati što nose dok smo se s problemom tehnologije prerade mesnih otpadaka već suočili.

Sve veći broj ljudi na planeti, a u isto vrijeme sve manje agrarnih površina, u prošlosti su pa tako i danas, vodili znanstvenike ka iskorištenju svih raspoloživih sirovina na najbolji mogući način. Tako je proces sanacije otpada klaoničke industrije, uvođenjem pogona kafilerija, otvorio visoko profitabilan posao. Glavni proizvod kafilerija bilo je MBM, bjelančevinasto visoko vrijedan proizvod. Mesno-koštano brašno ubrzo je našlo primjenu u hranidbi stoke te zbog dobrih rezultata postalo jedan od najtraženijih proizvoda.

Iako se mnogi stručnjaci različitih grana znanosti nisu slagali sa takvim načinom upotrebe MBM-a rezultati koji su dobiveni u kakvoći i količini mesa pobijali su sve njihove tvrdnje o oprezu.

Kafilerije su postale neophodni pogoni u svakoj mesno-prerađivačkoj industriji, pa se grade kao zasebne jedinice uz veće klaonice, predstavljajući dobar način sanacije velikih količina otpada, što neminovno prati svaku klaoničku industriju.

Je li zbog nemara znanstvenika, koji su prihvatili to rješenje i nisu bili dovoljno uporni u dokazivanju štetnosti hranidbe životinja MBM-om ili pak zbog jedne visoko profitabilne industrije, reagiralo se tek kod pojave prvog slučaja oboljenja goveda od BSE-a ili GSE-a (goveđa spongiformna encefalopatija) u Velikoj Britaniji 1986. godine.

Ono što je uslijedilo nakon prvog oboljenja je zapravo nedefinirana tržišna situacija. Nakon prvobitne panike i totalnog bojkota goveđeg mesa u zemljama EU zabranjeno je korištenje MBM-a u svrhe hranidbe stoke te je propisano spaljivanje kao jedina metoda uništavanja. Naravno, to nije dovelo do zatvaranja kafilerija već do pojavljivanja crnog tržišta MBM-a, a sve zbog neprihvatljivih rješenja koja se nude u procesu sanacije klaoničkog otpada.

U Republici Hrvatskoj se godišnje proizvede približno 100.000 tona krutog otpada iz oko 700 klaonica i mesno-prerađivačkih industrija lociranih širom cijele zemlje. (Državni Zavod za Statistiku).

Od te ukupne količine samo se približno 40.000 tona godišnje obradi u kafileriji otvorenog tipa, a ostatak se uglavnom nepropisno odlaže uzrokujući tako velike probleme zagađivanja okoliša. (Državni zavod za statistiku)

Što više, konačni proizvod kafilerijskog procesa – mesno koštano brašno predstavlja potencijalno opasan otpad koji se prema zakonima EU mora spaljivati u spalionicama (EU regulativa 1774/2002). Veliki problem je i činjenica da se otpad sakuplja pomiješan, tj. sve tri kategorije u jednoj što znatno otežava zbrinjavanje, jer se sav otpad smatra opasnim.

Svakako je potrebno spriječiti odlaganje organske mase tj. otpada životinjskog podrijetla u prirodi, jer u protivnom takav materijal svojim raspadom u sulfide, amonijak, metan, CO<sub>2</sub> itd. bitno šteti zdravlju ljudi, flori, fauni te ozonskom omotaču.

Umjesto nekontroliranog odlaganja organsku masu treba kontrolirano obrađivati korištenjem nekih od dozvoljenih sustava:

1. Spaljivanje – osigurava maksimalnu učinkovitost no u isto vrijeme radi se o velikim investicijskim troškovima, kao i troškovima sanacije vlastite emisije štetnih plinova spalionica.
2. Biološki aerobni ili anaerobni procesi.

*Aerobni procesi* – osiguravaju konverziju 95 do 98% organske mase u CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, no u isto vrijeme stvaraju velike energetske troškove za aeraciju. Mulj koji na kraju procesa ostaje nije bogat dušikom pa ima vrlo slabe hranjive značajke.

*Anaerobni procesi* (Stuckey, McCarty, 1979) - nisu djelotvorni kao aerobni. Naime, 70 do 90% organske mase se konvertira no proizvod koji se dobiva je visoko vrijedan. Naime, dobiveni bioplin se u kogeneracijskim postrojenjima lako konvertira u električnu energiju i toplu vodu. Ostatak nakon anaerobne digestije lako se separira te zbog hranjivih sastojaka koji ostaju u njemu koristi kao bio-gnojivo.

*Anaerobni proces i aerobni proces* mogu se spojiti, čime bi se postigli optimalni učinci

razgradnje materijala, a u isto vrijeme stvorili visoko profitabilni proizvodi.

3. Kafilerijska obrada – organska masa se pasterizacijom i sušenjem prevodi u mesno koštano brašno i tehničke masti, no zbog problema kravljeg ludila otpad se konačno zbrinjava spaljivanjem.
4. Alkalna hidroliza (US patent 5087378) - alternativna metoda spaljivanja za sanaciju klaoničkog otpada, kao i mesno-koštanog brašna kojom se uništavaju prioni.

## 2. MATERIJALI I METODE

Uzimajući u obzir podjelu klaoničkog otpada na tri kategorije (EC Regulativa 1774/2002) te slijedom analiza tržišta klaoničkog otpada Republike Hrvatske, predlaže se sljedeći model sanacije otpada životinjskog podrijetla na najprihvatljiviji ekonomski i ekološki način. Kategorija broj jedan ili visoko rizični otpad nakon odvajanja u jedinicama za separaciju tretirat će se alkalnom hidrolizom, a potom organska masa miješati s kategorijom broj dva u anaerobnom digestoru, gdje će se kao rezultat takvog procesa anaerobnog vrenja proizvoditi bioplin te konvertirati u električnu i toplinsku energiju. Kategorija broj tri će se u pogonima kafilerija i dalje obrađivati na stari način te proizvoditi sirovinu za hranu kućnih ljubimaca i tehničku mast.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

Alkalna hidroliza (Neyens i sur., 2003) je proces u kojemu dolazi do pucanja kemijskih veza uslijed umetanja molekula vode između atoma u vezama.

Može se katalizirati enzimima, metalnim solima, kiselinama ili lužinama. Lužine su najčešći katalizatori i to vodene otopine kalij (KOH) i natrij (NaOH) hidroksida. Grijanjem se proces hidrolize znatno ubrzava, a količina lužine se dodaje proporcionalno količini otpada. Sadržaj se neprekidno miješa 3-6 sati pri 150 °C i tlaku od 4 Bara, no u iznimnim slučajevima moguće je proces prekinuti i ranije.

U procesu hidrolize velike se molekule u agresivnom mediju hidroliziraju u manje. Čimbenici koji pogoduju tome su temperatura i vrijeme zagrija-

vanja te za to posebno opremljeni digestori. Oni osiguravaju dobivanje sterilne otopine, blago alkalne, tamne i mirisa sapuna. Korištenjem KOH dobivena otopina bogata je kalijem te je nakon razrjeđenja pogodna za primjenu na tla kao tekuće gnojivo. Aminokiseline, građevni element svih lanaca bjelancevina, međusobno su povezane peptidnim vezama čineći tako polipeptidne lance. Svi polipeptidi sadrže ugljik, vodik, dušik i kisik s manjim udjelom ostalih elemenata kao npr. sumpora i fosfora. U procesu alkalne hidrolize dolazi do pucanja veza pri čemu nastaju manji peptidni lanci i amino kiseline u formi natrijevih i kalijevih soli. Osnovne skupine spojeva u najvećoj mjeri zastupljene u životinjskom otpadu su bjelancevine, lipidi, šećeri i nukleinske kiseline, koji pod utjecajem alkalne hidrolize reagiraju na sljedeći način:

### Bjelancevine

Kao što je već rečeno alkalna hidroliza dovodi do pucanja svih peptidnih veza u bjelancevinama, pri čemu nastaju natrijeve i kalijeve soli slobodnih aminokiselina. Neke aminokiseline kao arginin, glutamin, asparagin i serin se u potpunosti uništavaju dok se neke racemiziraju. Bjelancevinasti omotač se uništava tako da i peptidne veze prona pucaju uslijed ekstremnih uvijeta alkalne hidrolize (US patent 5087378).

### Lipidi

Jednostavni lipidi koji sadrže do tri masne kiseline uslijed procesa alkalne hidrolize s kalijevom lužinom tvore kalijeve soli masnih kiselina tj. sapune gotovo već pri sobnoj temperaturi.

### Šećeri

Kao skupina polimera, šećeri su najotporniji na alkalnu hidrolizu. Glikogen, najveći polimer glukoze u životinjama, kao škrob u biljkama, u trenutku se topi, no za razbijanje tako velikih lanaca potrebno je puno više vremena. Celuloza je prilično rezistentna na alkalnu hidrolizu no kako se pojavljuje samo kod životinja koje imaju ispašu taj iznos je gotovo zanemariv i ne predstavlja veće probleme. No, u isto vrijeme, jednostavni se šećeri kao glukoza, galaktoza i manoha vrlo brzo uništavaju u vrućoj alkalnoj otopini.

### Nukleinske kiseline

Nukleinske kiseline su veliki linearni polimerni lanci povezani fosfo diesterskim vezama koje se uslijed dodavanja alkalnog medija hidroliziraju pri čemu se vrlo brzo uništava ribonukleinska kiselina RNA dok se puno sporije deoksiribonukleinska kiselina DNA.

Iz svega navedenog proizlazi da se pomoću alkalne hidrolize vrlo uspješno može sanirati kategorija broj jedan životinjskog otpada tj. visoko rizični materijal.

### 4. ZAKLJUČAK

Prema novoj regulativi EC br. 1774/2002 definirane su kategorije otpada i to prva i druga kategorija kao visoko rizični i rizični materijal, a treća kategorija je nisko rizični. Tom se regulativom propisuje i način zbrinjavanja životinjskog otpada, gdje je za visoko rizični otpad prve kategorije propisana metoda spaljivanja i odlaganja ostataka tj. pepela na odlagališta. Alkalna hidroliza za razliku od spaljivanja, kao jedne drastične metode, ima niz

prednosti jer omogućuje učinkovito uništavanje priona, a u isto vrijeme ostavlja organsku masu koja je vrlo pogodna za anaerobni proces i proizvodnju bioplina.

Kao alternativna metoda spaljivanju svojim rezultatima alkalna hidroliza se pokazala kao vrlo učinkovita metoda uništavanja priona te je kao takva i patentirana.

### LITERATURNI IZVORI:

1. EC Regulativa 1774/2002.
2. G. L. Kovacs, US Patent 5087 378.
3. Neyes, E., J. Baeyens, C. Creemers (2003): Alkaline thermal sludge hydrolysis, *Jurnal of hazardous materials* B97 295-314.
4. Mueller, J. A. (2001): Prospects and problems of sludge pre-treatment processes, *Water Sci. Technol*, 44(10) 121-128.
5. Stuckey, D. C., P. L. McCarty (1979): Thermochemical pre-treatment of nitrogenous materials to increase methane yield, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 8, 219-233.

### SUMMARY

Slaughterhouse waste was processed in rendering houses and meat bone meal was used as a component in animal meals before the appearance of bovine spongiform encephalopathy. However, the emergence of mad cow disease resulted in prohibition of meat bone meal use in animal nutrition. The rendering houses have remained functional for taking care of carcasses and slaughterhouse waste using incineration as the only proper method prescribed for final sanitation of meat bone meal. However, slaughterhouse waste is a highly valuable raw material for anaerobic digestion, and this work is placing emphasis on alkaline hydrolysis, a method applied as a pre-treatment in production of biogas for the first and second category of slaughterhouse waste. In the process of alkaline hydrolysis slaughterhouse waste is mixed with alkali NaOH/KOH and boiled for 3-6 hours at the temperature of 150 °C and pressure of 4 Bars. The chemical bonds of the large protein molecules, nucleic acids (DNA and RNA), lipids, viruses and prions break into smaller molecules which react with NaOH/KOH and form Na/K-salts, and fatty acids with alkalis form soaps. The resulting chemical compound is a neutral or partially alkaline solution of organic substances suitable for anaerobic microbiological decomposition, or a valuable raw material for anaerobic digestion.

Key words: alkaline digestion, slaughterhouse waste, NaOH/KOH